

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-284963

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
B32B 27/38
C08G 59/40
C08G 59/62
C08K 5/5313
C08L 85/02
C09D 7/12
C09D163/00
C09J 7/02
C09J 11/00
C09J163/00
H01L 23/29
H01L 23/31
H05K 1/03

(21)Application number : 2001-088322

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.2001

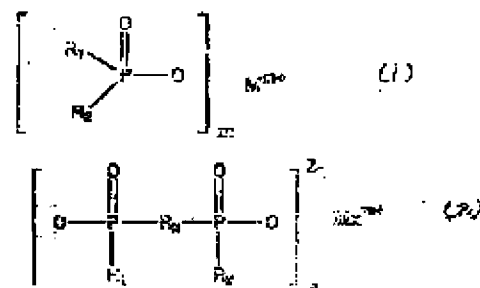
(72)Inventor : IMAIZUMI MASAHIRO
ASANO TOYOFUMI
NIIIMOTO HARUKI

(54) FLAME-RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition suitable for copper-clad laminate used for electronic circuit boards and a sealing material, a molding material, a casting material, an adhesive and a material for electrical insulation coating used for electronic parts and capable of providing a halogen-free laminated board excellent in flame retardance without lowering heat resistance.

SOLUTION: This flame-retardant epoxy resin composition consists essentially of an epoxy resin (A), a curing agent (B) and a flame retardant (C). As the characteristics of the resin composition, the flame retardant (C) is at least one kind of compound selected from a phosphinate represented by the following formula (1) and/or a diphosphinate represented by the following formula (2) and/or a polymer thereof [e.g. flame retardant A: Exolit OP940 (R) [an aluminum salt of phosphinic acid, manufactured by Clariant GmbH (In the formula (1), R1 is methyl group; R2 is ethyl group; M is Al; m is 3)] or flame retardant B: Adekastab FP-600 (R) (phosphate, manufactured by Asahi Denka Kogyo K.K.)] and $\geq 80\%$ of the flame retardant (C) has $\leq 40 \mu\text{m}$ particle diameter.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-284963

(P2002-284963A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テグメント ⁸ (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/38		B 3 2 B 27/38	4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	4 J 0 0 4
59/62		59/62	4 J 0 3 6
C 0 8 K 5/5313		C 0 8 K 5/5313	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-88322(P2001-88322)

(22) 出願日 平成13年3月26日 (2001. 3. 26)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 今泉 雅裕

東京都北区赤羽北1-15-5-304

(72) 発明者 浅野 豊文

埼玉県与野市上落合6-8-22-304

(72) 発明者 新本 昭樹

埼玉県与野市鈴谷7-6-2-906

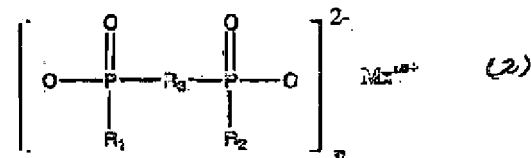
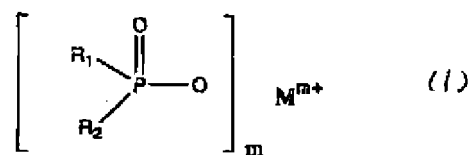
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂組成物及びその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電子回路基板に用いられる銅張積層板や電子部品に用いられる封止材・成形材・注型材・接着剤・電気絶縁塗料用材料に適したエポキシ樹脂組成物であって、耐熱性を低下させることなく、ハロゲンフリーで難燃性に優れた積層板を与えるエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】エポキシ樹脂 (A)、硬化剤 (B)、難燃剤 (C) を必須成分とし、難燃剤 (C) が下記式 (1) で示されるホスフィン酸塩及び又は下記式 (2) で示されるジホスフィン酸塩及び又はそのポリマーの少なくとも1種類であり

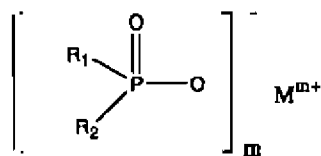


〔例えば、難燃剤A：エクソリットOP940（ホスフィン酸のアルミ塩；クラリアント（株）社製（式（1）中のR₁；メチル基、R₂；エチル基、M；Al、m；3））難燃剤B：アデカスタブFP-600（リン酸エステル；旭電化工業（株）社製）〕その粒度の80%以上が粒径40μm以下であることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物。

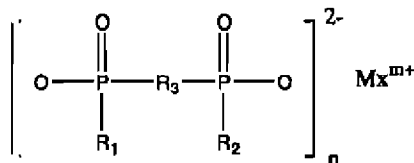
【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ樹脂（A）、硬化剤（B）、難燃剤（C）を必須成分とし、難燃剤（C）が下記式（1）で示されるホスフィン酸塩及び又は下記式（2）で示されるジホスフィン酸塩及び又はそのポリマーの少なくとも1種類であり

【化1】



【化2】



〔式（1）、（2）中、 R_1 、 R_2 は互いに同一でも異なってもよく、直鎖状のまたは枝分かれした炭素数1～6のアルキル基またはアリール基であり； R_3 は直鎖状のまたは枝分かれした炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリレン基、アルキルアリレン基またはアリールアルキレン基であり；MはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na及びKからなる群の少なくとも1種より選択される金属類であり；mは1～4の整数であり；nは1～4の整数であり；そしてxは1～4の整数である。〕、その粒度の80%以上が粒径40 μm 以下であることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】硬化剤（B）がフェノール類である請求項1記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】硬化剤（B）がグアニジン類である請求項1記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】請求項1乃至3のいずれか1項に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解及び又は分散してなるワニス。

【請求項5】請求項1乃至3のいずれか1項に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【請求項6】請求項1乃至3のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物の層を有する印刷配線板。

【請求項7】平面状支持体の両面または片面に請求項1乃至3のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物の層を有するシート。

【請求項8】平面状支持体がポリイミドフィルムである請求項7に記載のシート。

【請求項9】平面状支持体が金属箔である請求項7に記載のシート。

【請求項10】平面状支持体が剥離フィルムである請求

項7に記載のシート。

【請求項11】請求項1乃至4のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物またはワニスの層の両面に剥離フィルム層を有するシート状接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属するの技術分野】本発明は、電子回路基板に用いられる銅張積層板の製造用の樹脂組成物や電子部品に用いられる封止材・成形材・注型材・接着剤・電気絶縁塗料用材料などとして有用な難燃性エポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は接着性、耐熱性、成形性に優れていることから電子部品、電気機器、自動車部品、FRP、スポーツ用品などに広範囲に使用されている。なかでも電子部品、電気機器に使用される銅張積層板や封止材には火災の防止・遅延といった安全性が強く要求されていることから、これまでこれらの特性を有する臭素化エポキシ樹脂などが使用されている。比重が大きいという問題を有しているものの、エポキシ樹脂にハロゲン、特に臭素を導入することにより難燃性が付与されることと、エポキシ基の高反応性を有し優れた硬化物が得られることから、臭素化エポキシ樹脂類は有用な電子、電気材料として位置づけられている。しかし、臭素化エポキシ樹脂類は高温で長期にわたって使用した場合、ハロゲン化物の解離が起こり、これによって配線腐食の発生の恐れがある。更に環境安全性の観点からハロゲンの利用が問題視されるようになり、これに代わる材料が研究されるようになってきている。この様なことから、ハロゲンを使用しない難燃性付与エポキシ樹脂硬化系の開発とその商業化は時代の要求に対応するものである。

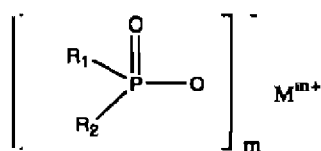
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電子回路基板に用いられる銅張積層板や電子部品に用いられる封止材・成形材・注型材・接着剤・電気絶縁塗料用材料に適したエポキシ樹脂組成物であって、耐熱性を低下させることなく、ハロゲンフリーで難燃性に優れた積層板を与えるエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

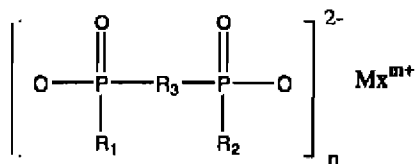
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、上記性能を同時に満足させる難燃性エポキシ樹脂組成物が得られることを見出したものである。即ち、本発明は（1）エポキシ樹脂（A）、硬化剤（B）、難燃剤（C）を必須成分とし、下記式（1）で示されるホスフィン酸塩及び又は下記式（2）で示されるジホスフィン酸塩及び又はそのポリマーの少なくとも1種類であり

【化3】



【化4】



〔式(1)、(2)中、 R_1 、 R_2 は互いに同一でも異なってもよく、直鎖状のまたは枝分かれした炭素数1～6のアルキル基またはアリール基であり； R_3 は直鎖状のまたは枝分かれした炭素数110のアルキレン基、炭素数6～10のアリレン基、アルキルアリレン基またはアリールアルキレン基であり； M は Mg 、 Ca 、 Al 、 Sb 、 Sn 、 Ge 、 Ti 、 Zn 、 Fe 、 Zr 、 Ce 、 Bi 、 Sr 、 Mn 、 Li 、 Na 及び K からなる群の少なくとも1種より選択される金属類であり； m は1～4の整数であり； n は1～4の整数であり；そして x は1～4の整数である。〕、その粒度の80%以上が粒径 $40\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする難燃性エポキシ樹脂組成物、(2)硬化剤(B)がフェノール類である上記(1)記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

(3)硬化剤(B)がグアニジン類である上記(1)記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。(4)上記(1)乃至(3)のいずれか1項に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解及び／又は分散してなるワニス、(5)上記(1)乃至(3)のいずれか1項に記載の難燃性エポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物、(6)上記(1)乃至(3)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物の層を有する印刷配線板、(7)平面状支持体の両面または片面に上記(1)乃至(3)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物の層を有するシート、

(8)平面状支持体がポリイミドフィルムである上記(7)に記載のシート、(9)平面状支持体が金属箔である(7)に記載のシート、(10)平面状支持体が剥離フィルムである上記(7)に記載のシート、(11)上記(1)乃至(4)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物またはワニスの層の両面に剥離フィルム層を有するシート状接着剤に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。本発明で用いられるエポキシ樹脂(A)としては、例えばポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジリアミン系エポキシ樹脂

等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ここで、多官能エポキシ樹脂とはグリシジル基を2つ以上有するエポキシ樹脂のことである。

【0006】ポリフェノール類化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂の用いる具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4,4'-ビフェノール、ジメチル-4,4'-ビフェニルフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノ、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0007】また、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂の用いる具体例としては、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フラン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物等が挙げられる。

【0008】脂環式エポキシ樹脂の用いる具体例としては、シクロヘキサン等の脂肪族骨格を有する脂環式エポキシ樹脂等が挙げられ、脂肪族系エポキシ樹脂の用いる具体例としては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールのグリシジルエーテル類等が挙げられる。複素環式エポキシ樹脂の用いる具体例としては、イソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式エポキシ樹脂等が挙げられ、グリシジルエステル系エポキシ樹脂の用いる具体例としては、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のカルボン酸類からなるエポキシ樹脂等が挙げられ、グリシジリアミン系エポキシ樹脂の用いる具体例としては、アニリン、トルイジン等のアミン類をグリシジル化

したエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0009】これらエポキシ樹脂のうち、どのエポキシ樹脂を用いるかは要求される特性によって適宜選択されるが、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好ましく、更に好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール骨格とナフトール骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂、フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂、アルキルノボラック型エポキシ樹脂、スチレン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂、アラルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂を1種類又は2種類以上混合して用いても良い。更に、前記のノボラック型エポキシ樹脂とフェノール類、アミン類、カルボン酸類を反応したものでもエポキシ樹脂として使用できる。

【0010】本発明で用いられる硬化剤(B)としては、酸無水物、アミン類、フェノール類、ヒドラジド類、イミダゾール類等が挙げられる。用いる酸無水物の具体例としては、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコール無水トリメリット酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族カルボン酸の無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物等の脂環式カルボン酸無水物等が挙げられる。

【0011】用いるアミン類の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォ、ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、m-キシリレンジアミン等の芳香族アミン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ポリエーテルジアミン等の脂肪族アミン、ジシアンアミド、1-(o-トリル)ピグアニド等のグアニジン類等が挙げられる。

【0012】用いるフェノール類の具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4,4'-ビフェノール、ジメチル-4,4'-ビフェニルフェノール、1-(4-ヒドロ

キシフェニル)-2-[4-(1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリシヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノ、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂、ブロム化ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールF、ブロム化ビスフェノールS、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック、クロル化ビスフェノールS、クロル化ビスフェノールA等のハロゲン化フェノール類等が挙げられる。

【0013】用いるヒドラジド類の具体例としては、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

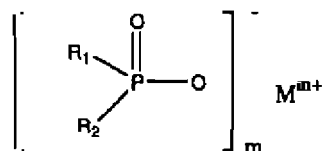
【0014】用いるイミダゾール類の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-エチル,4-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリ

ット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類等が挙げられる。

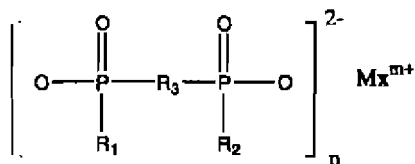
【0015】これら硬化剤のうち、どの硬化剤を用いるかは要求される特性によって適宜選択されるが、フェノール類又はグアニジン類が好ましい。これら硬化剤の使用量はエポキシ樹脂(A)のエポキシ基に対する硬化剤の当量比において通常0.3~2.0、好ましくは0.4~1.6、更に好ましくは0.5~1.3の範囲で用いられる。上記硬化剤は2種以上を混合して用いることもできる。尚、上記イミダゾール類は下記する硬化促進剤としても用いられる。

【0016】本発明で用いられる難燃剤(C)としては下記式(1)で示されるホスフィン酸塩及び又は下記式(2)で示されるジホスフィン酸塩及び又はそのポリマーの少なくとも1種類

【化5】



【化6】



が挙げられる。〔式(1)、(2)中、R₁、R₂は互いに同一でも異なってもよく、直鎖状のまたは枝分かれした炭素数1~6のアルキル基またはアリール基であり；R₃は直鎖状のまたは枝分かれした炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、アルキルアリレン基またはアリールアルキレン基であり；MはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na及びKからなる群の少なくとも1種より選択される金属類であり；mは1~4の整数であり；nは1~4の整数であり；そしてxは1~4の整数である〕である。上記においてR₁、R₂としては具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第三ブチル基、n-ペンチル基またはフェニル基が挙げられる。また、R₃としては、アルキレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。アルキルアリレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、第三ブチレン基、n-ペンチレン基、n-オクチレン基、n-ドデシレン基等が挙げられ、アリーレン基としては、例えば、メチルフェニレン基、エチルフェニレン基、第三ブチルフェニレン基、メ

チルナフチレン基、エチルナフチレン基、第三ブチルナフチレン基等が挙げられ、アリールアルキレン基としては、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、フェニルブチレン基等が挙げられる。

【0017】本発明における難燃剤(C)の使用量は、組成物全体の5~70重量%、好ましくは7~70重量%の割合である。難燃剤(C)の添加量が組成物全体の5重量%未満の場合は十分な難燃性が発現しない。またこれら難燃剤(C)は1種若しくは2種以上を組み合わせ用いることもできる。

【0018】本発明における難燃剤(C)の粒度は、粒度の80%以上が40μm以下、より好ましくは、粒度の80%以上が20μm以下、更に好ましくは粒度の80%以上が10μm以下、特に好ましくは粒度の80%以上が5μm以下である。粒度の80%以上が40μmを超える場合、十分な難燃性を発現するために使用量が増加し、経済的に不利である。このような難燃性付与剤(C)は市販のものが入手可能である。

【0019】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物には硬化促進剤を用いても良い。用いる硬化促進剤の具体例としては、前記した2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-エチル、4-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類ジシアンジアミド等のアミド類、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7等のジアザ化合物及びそれらのフェノール類、前記多価カルボン酸類、又はフォスフィン酸類との塩類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスフィン類、2,4,6-トリスアミ

ノメチルフェノール等のフェノール類、アミンアダクト、及びこれら硬化剤をマイクロカプセルにしたマイクロカプセル型硬化促進剤等が挙げられる。これら硬化促進剤の種類及び使用量は、得られる難燃性エポキシ樹脂組成物に要求される特性により適宜選択される。

【0020】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物には充填剤を含有させて良い。用いる充填剤の具体例としては、熔融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、熔融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウムが好ましい。これら充填剤は、その粒度が平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下が80重量%以上のものが、好ましくは85重量%以上のものが、更に好ましくは90重量%以上のものが好ましい。80重量%以下ではエポキシ樹脂組成物をフィルムにした場合表面にざらつきが見られるなど平滑性に問題を生じる場合がある。又、これら充填剤は一種の単独利用でも、或いは二種以上を混合して用いても良い。

【0021】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物には、目的に応じ着色剤、カップリング剤、レベリング剤等を適宜添加することが出来る。着色剤としては特に制限はなく、フタロシアニン、アゾ、ジスアゾ、キナクリドン、アントラキノン、フラバントロン、ペリノン、ペリレン、ジオキサジン、縮合アゾ、アゾメチン系の各種有機系色素、酸化チタン、硫酸鉛、クロムエロー、ジンクエロー、クロムバーミリオン、弁殻、コバルト紫、紺青、群青、カーボンブラック、クロムグリーン、酸化クロム、コバルトグリーン等の無機顔料が挙げられる。

【0022】カップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン

系カップリング剤、イソプロピル N-エチルアミノエチルアミノチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタニウムジジオクチルピロフォスフェート、オキシアセテート、テトライソプロピルジジオクチルフォスファイトチタネート、ネオアルコキシトリ-N-β-アミノエチルアミノフェニルチタネート等のチタン系カップリング剤、Zr-アセチルアセトネート、Zr-メタクリレート、Zr-プロピオネート、ネオアルコキシジルコネート、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリスドデカノイルベンゼンスルフォニルジルコネート、ネオアルコキシトリスエチレンジアミノエチルジルコネート、ネオアルコキシトリス-アミノフェニルジルコネート、アンモニウムジルコニウムカーボネート、Al-アセチルアセトネート、Al-メタクリレート、Al-プロピオネート等のジルコニウム、或いはアルミニウム系カップリング剤が挙げられるが、シリコン系カップリング剤が好ましい。カップリング剤を使用する事により耐湿信頼性が優れ、吸湿後の接着強度の低下が少ない硬化物が得られる。

【0023】レベリング剤としてはエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリレート類からなる分子量4000~12000のオリゴマー類、エポキシ化大豆脂肪酸、エポキシ化アビエチルアルコール、水添ひまし油、変性シリコン、アニオン・ノニオン界面活性剤等が挙げられる。

【0024】本発明のエポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、および難燃剤(C)並びに必要に応じ、硬化促進剤、充填剤、カップリング剤、難燃剤、着色剤及びレベリング剤等をヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー等を用いて混合後、2本ロール、ニーダー、エクストルーダー、サンドグライNDER等により均一に分散して得ることができる。又、得られたものが固形の場合は、混合物を冷却固化し、微粉碎して本発明のエポキシ樹脂組成物とするのが好ましい。本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物を得るには、使用する硬化剤及び/又は硬化促進剤に応じた硬化条件にて熱硬化させればよい。

【0025】本発明のワニスは、成分(A)~(C)及び必要により上記任意成分を溶剤に溶解及び/又は分散して得られる。又、上記の方法で一旦調製したエポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解しても良い。用いる溶剤の具体例としては、γ-ブチロラクトン類、N-メチルピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール

モノメチルエーテルモノアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤が挙げられる。又、得られたワニス中の固形分濃度は通常10～80重量%、好ましくは20～70重量%、更に好ましくは30～65重量%である。

【0026】上記記載の方法で得られたワニスをガラス繊維、炭素繊維、芳香族ポリアミド系繊維等の繊維質基材に塗布・含浸させ、加熱することによりプリプレグを製造することができる。また、このプリプレグを複数枚重ね合わせ、その積層構造の片面または両面に銅箔を重ね合わせた後、これを通常の条件で加熱・加圧して本発明の積層板を得ることができる。また、本発明の樹脂組成物は、フィルム等に塗布し、接着剤付フィルムの形態にすることができる。この接着剤付フィルムは、上記記載の方法で得られたワニスをそれ自体公知のグラビアコート法、スクリーン印刷法、メタルマスク法、スピンコート法等の各種塗工方法により基材上に乾燥後の厚さが所定の厚さ、例えば、20～100 μ m、になるように塗布後乾燥して得られるが、どの塗工法を用いるかは基材の種類、形状、大きさ、塗膜の膜厚により適宜選択される。用いられるフィルムの基材としては、例えば、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種高分子及び／又はその共重合体から作られるフィルム、或いは銅、アルミ等の各種金属箔である。

【0027】本発明のシート状接着剤は、上記の接着剤付きフィルムを、ロール、プレス等で所定の厚さ、例えば20～100 μ m、にシート化して用いられる。また、剥離シート上に上記のワニス類をそれ自体公知のグラビアコート法、スクリーン印刷法、メタルマスク法、スピンコート法等の各種塗工方法により塗布し、次いでその塗布面に別の剥離シートを重ね、乾燥することにより接着剤層の両面に剥離層を有するシート状接着剤が得られる。これらは更に切断打ち抜き或いは切り抜き等により半導体の所定の形状や大きさに応じて希望する形状、大きさにカットして用いられるため、小型の半導体装置を精度良く基板に接着することが出来る。

【0028】

【実施例】次に、実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例のみの限定されるものではない。実施例、比較例において「部」は重量部を意味する。

【0029】実施例1

エポキシ樹脂組成物として表1の実施例1の欄に示す組成（数値は「部」）のものをN、N'-ジメチルホルム

アミド（DMF）1部に対しメチルイソブチルケトン（MEK）1部の混合溶媒に溶解して60%のワニスを調製した。このワニスを厚さ180 μ m、大きさ50×50mmのガラス布（商品名、日東紡績（株）社製、WEA18W105F115N）に含浸後、130℃×5分及び150℃×2分の乾燥条件で溶剤を除去し、プリプレグを得た。

【0030】実施例2、比較例1

エポキシ樹脂組成物として表1の実施例2及び比較例1の各欄に示す組成のものをを用いた以外は実施例1と同様に行いプリプレグを作成した。

【0031】試験例

実施例1～2、比較例1で得たプリプレグを3枚と厚さ35 μ m、を用いて170℃×60分、30kg/cm²の条件で加熱加圧して、三層の積層板を作成した。得られた積層板に対して、耐熱性、難燃性について下記試験を行い、結果を表2に示した。

（耐熱性）実施例及び比較例で作製した積層板を毎分2℃の昇温条件でTMA法によりガラス転移温度（T_g）を測定した。

（難燃試験）実施例及び比較例で作製した積層板をUL-94Vに準拠して評価した。

【0032】

表1

	実施例		比較例
	1	2	1
エポキシ樹脂A	100	50	100
エポキシ樹脂B		50	
硬化剤A	48		48
硬化剤B		8.4	
難燃剤A	30	15	
難燃剤B			30
促進剤	0.5	0.5	0.5

【0033】エポキシ樹脂A：EOCN-104S（ノボラック型エポキシ樹脂；日本化薬株式会社製；エポキシ当量：214g/eq）

エポキシ樹脂B：RE-310S（ビスフェノールA型エポキシ樹脂；日本化薬株式会社製；エポキシ当量：185g/eq）

硬化剤A：H-1（フェノールノボラック樹脂；明和化成株式会社製）

硬化剤B：DICY7（ジシアングジアミド；油化シェルエポキシ株式会社製）

促進剤：2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール

難燃剤A：エクソリットOP940（ホスフィン酸のアルミ塩；クラリアント（株）社製（式（1）中のR₁；メチル基、R₂；エチル基、M；Al、m；3））

難燃剤B：アデカスタブFP-600（リン酸エステル；旭電化工業（株）社製）

【0034】

表2

	実施例		比較例
	1	2	1
T _g (°C)	175	183	152
難燃性	V-0	V-0	V-NOT

【0035】

【発明の効果】本発明により、硬化物のガラス転移温度を低下させることなく、ハロゲンフリーで十分な難燃性（例えばUL94試験でV-0）が付与された樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 8 L 85/02		C 0 8 L 85/02	4 J 0 4 0
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	4 M 1 0 9
163/00		163/00	
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z
11/00		11/00	
163/00		163/00	
H 0 1 L 23/29		H 0 5 K 1/03	6 1 0 L
23/31			6 1 0 R
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 1 L 23/30	R

Fターム(参考) 4F100 AB01C AB33C AK01A AK01D
 AK01E AK49B AK53A BA02
 BA03 BA07 BA10A BA10B
 BA10C BA10D BA10E CA02A
 CA08A GB43 JJ07 JL14D
 JL14E
 4J002 AC11X CC04X CC05X CC06X
 CC07X CD01W CD011 CD02W
 CD021 CD04W CD041 CD05W
 CD051 CD06W CD061 CD07W
 CD071 CD10W CD101 CD11W
 CD111 CD13W CD131 CE00X
 CH05X CQ013 EJ017 EJ037
 EJ047 EL137 EN037 EN077
 EN127 EQ027 ER027 ET007
 EU117 EV077 EV217 EW136
 FD010 FD090 FD133 FD136
 FD14X FD147 FD150 FD200
 GF00 GH01 GJ01 GQ01 HA05
 4J004 AA13 AB05 CA03 CA04 CA06
 CA08 CC02 DB02 FA05
 4J036 AA01 DA01 DC26 FA12 FB07
 JA01 JA05 JA06 JA07 JA08
 KA01
 4J038 DA052 DA072 DA102 DB011
 DB031 DB041 DB051 DB061
 DB071 DB081 DB111 DB151
 DB161 DM022 GA12 GA13
 JA39 JA42 JA64 JB04 JB07
 JB08 JB17 JB18 JB20 JB32
 JB36 JC12 JC26 KA02 KA03
 KA06 KA20 MA02 MA09 MA14
 NA15 NA27 PA19 PB09 PC10
 4J040 EB042 EB062 EB082 EC011
 EC031 EC041 EC051 EC061
 EC071 EC081 EC111 EC161
 EC171 EL052 GA03 GA25
 GA28 HB37 HB38 HB39 HB40
 HC04 HC08 HC09 HC15 HC16
 HC22 HC25 HD16 HD27 JA09
 JB02 KA03 KA16 KA36 LA03
 LA08 MA02 MA10 MB03 NA19
 NA20 PA23 PA30
 4M109 AA01 EA02 EB02 EB07